

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3806014 A1

⑳ Aktenzeichen: P 38 06 014.0
㉔ Anmeldetag: 26. 2. 88
㉕ Offenlegungstag: 7. 9. 89

㉙ Int. Cl. 4:
C25 D 13/08
C 23 F 15/00
C 08 F 2/58
H 01 B 19/04
// C08F 112/08,
120/44, 120/54, 120/12

Behörden Eigentum

DE 3806014 A1

㉚ Anmelder:
Licentia Patent-Verwaltungs-GmbH, 6000 Frankfurt,
DE

㉛ Erfinder:
Ostwald, Robert, Dr.-Ing., 7900 Ulm, DE; Voit,
Gabriele, 7950 Biberach, DE

㉞ Verfahren zur Herstellung einer Kunststoffschicht

Es wird ein Verfahren zur selektiven Herstellung von Kunststoffschichten auf metallischen Unterlagen angegeben, das auf der Elektropolymerisation von Acrylderivaten mit pulsierendem Gleichstrom beruht. Durch eine spezielle Nachbehandlung werden bereits sehr dünne Schichten von weniger als 1 μm Schichtdicke porenfrei. Sie eignen sich daher insbesondere als verlustarme Korrosionsschutzschichten für Mikrowellenbauelemente.

DE 3806014 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Kunststoffschicht auf einer metallischen Oberfläche durch Elektropolymerisation gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Kunststoffschichten werden zumeist auf eine metallische Oberfläche zum Zwecke des Korrosionsschutzes oder zur elektrischen Isolation abgeschieden. In der Regel wird dazu ein völlig auspolymerisiertes Kunststoffmaterial z. B. durch Tauchen, Spritzen oder Pulverbeschichtung in relativ dicker Schicht von etwa 50 µm bis 500 µm auf das Metall aufgetragen. Diese großen Schichtdicken sind erforderlich, um porenfreie und damit korrosionsschützende bzw. elektrisch isolierende und durchschlagfeste Polymerschichten zu gewährleisten. Große Polymerschichtdicken haben andererseits eine Reihe von Nachteilen, wie z. B. höhere Materialkosten, höheres Gewicht und geringere Flexibilität der beschichteten Bauteile sowie speziell als Korrosionsschutzschichten auf Komponenten der Höchsthochfrequenztechnik eine zu starke Mikrowellendämpfung. Bei derartigen Bauelementen ist es daher erforderlich, eine möglichst dünne und dennoch porenfreie, korrosionsschützende Kunststoffschicht auf einer zu schützenden, insbesondere metallischen Oberfläche abzuschneiden, die sehr verschiedenartig geformt sein kann, z. B. Bohrungen und/oder Hohlräume aufweisen kann. Nur hinreichend dünn abgeschiedene Kunststoffmaterialien können als Korrosionsschutz gleichzeitig ausreichend niedrige Energieverluste im Mikrowellenbereich gewährleisten.

Sehr dünne und nahezu porenfreie Schichten können zwar durch Pyrolyse von Paracyclophanen und Polymerisation der Pyrolyseprodukte hergestellt werden, erfordern jedoch sehr teure Ausgangsstoffe und eine aufwendige Vakuumtechnik. Ebenfalls aus der Gasphase können dünne Beschichtungen durch photolytische Polymerisation hergestellt werden, wobei allerdings wegen der erforderlichen Bestrahlung nur geometrisch einfache und leicht zugängliche Flächen beschichtet werden können. Weiterhin können auch Beschichtungen durch Gasentladungspolymerisation durchgeführt werden, wozu aber Hochfrequenzgeneratoren benötigt werden. Auch nach dieser Methode können nur geometrisch einfache und leicht zugängliche Oberflächen beschichtet werden. Auch ist bei diesen, wie auch bei anderen Verfahren (zur Herstellung dicker Polymerschichten), keine selektive, ausschließlich auf den elektrisch leitfähigen Metallstrukturen erwünschte Polymerbeschichtung ohne Zuhilfenahme weiterer Verfahrensschritte möglich.

Es wurde auch vorgeschlagen, Polymerfilme auf Metallen durch Elektropolymerisation abzuschneiden. Alle derartigen Verfahren führten in der Regel jedoch zu porösen, schlecht haftenden oder viel zu dünnen Polymerschichten. Oft sind diese Abscheidungen auch nur auf ganz speziellen Metalloberflächen (z. B. Platin) möglich. Am geläufigsten sind die Verfahren der anodischen Elektropolymerisation von Phenol und Phenolderivaten in alkalischen, wäßrig-alkoholischen Lösungen, wobei immer das nachteilige Problem der Anodenanlösung bzw. -oxidation besteht, was nicht nur eine mangelhafte Schichthaftung, sondern auch eine Verschlechterung der Badstabilität bedingt. Auch durch die anodische Oxidation von Pyrrol und seinen Derivaten können auch ähnliche Weise Polymerschichten, aber mit hoher elektrischer Leitfähigkeit, hergestellt werden. Demgegenüber steht bei Verfahren der kathodischen Elektropolymerisation von Acrylderivaten in wäßrigen Systemen das Problem der Wasserstoffentwicklung und die dadurch gestörte Schichtbildung und Schichthaftung im Vordergrund, so daß Beschichtungen auf einige wenige Metalle mit relativ hoher Wasserstoffüberspannung beschränkt bleiben müssen. Auch die Verwendung von wasserfreien Elektrolyten, wie z. B. Acetonitril in der EP-OS 00 38 244 oder von einem polaren organischen Lösungsmittel in der DE-OS 21 40 849, konnten nur Schichten erzeugt werden, die für den Korrosionsschutz zu dünn sind oder die nur auf Metallen haften, welche der Korrosion nicht unterliegen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein gattungsgemäßes Verfahren anzugeben, das in wirtschaftlicher Weise die Herstellung dünner, porenfreier und elektrisch verlustarmer Kunststoffschichten selektiv auf nahezu beliebig geformten, elektrisch leitfähigen Oberflächen ermöglicht.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die im kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 angegebenen Merkmale. Vorteilhafte Ausgestaltungen und/oder Weiterbildungen sind den Unteransprüchen entnehmbar.

Ein erster Vorteil der Erfindung besteht darin, daß sehr dünne, rein organische Schichten von ungefähr 1 µm Dicke bereits porenfrei und dadurch korrosionsschützend, elektrisch verlustarm und elektrisch isolierend herstellbar sind.

Ein zweiter Vorteil besteht darin, daß in dem verwendeten Elektrolyten keine Leitsalze zur Einstellung der elektrischen Leitfähigkeit vorhanden sind, so daß keine daraus herrührenden störenden Fremdstoffe in die Polymerschichten eingebaut werden können.

Ein dritter Vorteil besteht darin, daß elektrisch leitfähige Strukturen, wie z. B. elektrische Leiterbahnen auf verschiedenen Schaltungsträgermaterialien für integrierte Schaltungen, ausschließlich selektiv — aber die Leiter insbesondere an den Kanten sicher bedeckend — beschichtet werden können, so daß die überschüssige Schaltungsträgeroberfläche (z. B. für weitere Integrationsschritte) freibleibt.

Sowohl die außergewöhnlich dünne als auch die selektive Beschichtung ermöglicht eine wirtschaftliche Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere.

Darüber hinaus haben die erfindungsgemäßen Elektrolyte eine hohe Streufähigkeit, so daß auch komplizierte Bauteile mit Bohrungen und Hohlräumen zuverlässig zu beschichten sind. Erforderlichenfalls können außerdem sehr dicke Polymerschichten in wirtschaftlich vertretbaren Zeiten abgeschieden werden.

Es wurde gefunden, daß sich auch auf Metallen mit relativ niedriger Wasserstoffüberspannung mit Erfolg sich gleichmäßig dicke Polymerschichten auf Acrylbasis abscheiden lassen, wenn ein gepulster Gleichstrom angewendet wird. Dabei sind Wiederholungsrate und Dauer der Impulse in einem großen Bereich unkritisch für die Bildungsgeschwindigkeit und die Qualität der Schichten. Außerdem lassen sich auf den meisten Metallen praktisch beliebig dicke Schichten mit einer konstant hohen Geschwindigkeit abscheiden. Überraschenderweise sind die Schichten nach dem Spülen mit Wasser und einem kurzen Temperprozeß, sofern sie eine ausreichende

Schichtdicke von $\geq 1 \mu\text{m}$ haben, völlig frei von Poren. Bei relativ dünnen Schichten ($< 1 \mu\text{m}$) können noch vorhandene Poren erfindungsgemäß durch ein Anquellen bzw. Anlösen in einem Lösungsmittel geschlossen werden. Die Erfindung soll anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1

Die Elektropolymerisation von einem Acrylamid-Derivat, wie N-(1,1-Dimethyl-3-Oxobutyl)Acrylamid ("Diacetone-Acrylamid" = DAA), gelingt relativ leicht aus einer durch eine leichte Ansäuerung hinreichend leitfähigen wäßrigen Lösung. Dazu werden in 0,1 n-Schwefelsäure zwischen 0,1 M und 0,5 M DAA, vorzugsweise 0,4 M DAA, entsprechend 67,7 g/l gelöst. Dieser Elektrolyt benötigt keine weiteren Zusätze und befindet sich im Kathodenraum einer zweiseitenkeligen Elektrolysezelle, in der ein Glasfrittendiaphragma die DAA-Lösung vom Anodenraum trennt, welcher 0,1 n-Schwefelsäure enthält. Der Kathodenraum wird durch ein Gaseinleitungsrohr mit Stickstoff durchspült, um diesen sauerstofffrei zu halten. Als Anode dient ein Platin-Drahtnetz. Das als Kathode geschaltete Substrat besteht aus Walzkupferblech, das zuvor in einem alkalischen Bad elektrolytisch entfettet und in einem derzeit handelsüblichen Kupferbeizmittel vorbehandelt wurde. Mit Hilfe einer derzeit handelsüblichen Impulsstromanlage erhält die Kupferkathode alternierend Gleichspannungsimpulse von $-13,0 \text{ V}$ bei 20 msec Dauer und von $-0,5 \text{ V}$ bei 1 msec Dauer. Dadurch wird erreicht, daß immer eine negative Spannung an der Kathode anliegt. Alternativ dazu ist es möglich, an die Kathode negative Impulse von $-12,5 \text{ V}$, 20 msec Pulsdauer sowie 1 msec Pulspause anzulegen und diesen Pulsen eine Gleichspannung von $-0,5 \text{ V}$ zu überlagern. Die Stromdichte, während der Pulsdauer, liegt dabei in einem Bereich von ungefähr 50 mA/dm^2 bis 200 mA/dm^2 und beträgt vorzugsweise 100 mA/dm^2 . Nach einer Abscheidungszeit von zwei Stunden hat sich trotz gleichzeitiger schwacher Wasserstoffentwicklung auf der Kathode eine gleichmäßige Schicht gebildet. Diese wird sorgfältig in entmineralisiertem Wasser gespült, bei 80°C getrocknet und 30 Minuten bei 120°C getempert. Die durch Profilographie gemessene Schichtdicke beträgt ungefähr $2 \mu\text{m}$. Ein Korrosionsschnelltest in feuchter, 1%iger Schwefelwasserstoffatmosphäre von 30 Minuten Dauer zeigt keine Verfärbungen des beschichteten Kupferblechs, was auf eine porenfreie Polymerschicht hinweist.

Beispiel 2

Als Kontrollversuche wird eine Beispiel 1 entsprechende Elektropolymerisation mit einer ungeladenen Gleichspannung von $-13,0 \text{ V}$ ebenfalls zwei Stunden lang auf dem gleichen Kupfermaterial durchgeführt. Dabei kommt es zu einer fehlstellenreichen Abscheidung mit ungleichmäßiger Schichtdicke von maximal $1,5 \mu\text{m}$.

Beispiel 3

Es wird eine Elektropolymerisation mit einem Impulsstrom gemäß Beispiel 1 durchgeführt, aber nach einer Stunde beendet. Es hat sich eine gleichmäßige Schicht gebildet, die nach sorgfältiger Spülung in entmineralisiertem Wasser und Trocknung bei 80°C im Rasterelektronenmikroskop Poren von ungefähr $1 \mu\text{m}$ Durchmesser zeigt. Durch Eintauchen des beschichteten Kupferblechs in eine Mischung aus 90% Tetrachlormethan und 10% Trichlormethan für ungefähr 1 sec, Trocknenlassen bei Raumtemperatur und Tempern von 30 Minuten bei 120°C sind die Poren im Rasterelektronenmikroskop nicht mehr zu sehen. Die durch Profilographie gemessene Schichtdicke beträgt ungefähr $0,9 \mu\text{m}$. Beim Korrosionsschnelltest in 1%iger Schwefelwasserstoffatmosphäre trat keine Verfärbung des Kupferblechs ein.

Beispiel 4

Elektropolymerisationen mit einem Impulsstrom gemäß Beispiel 1 wurden für jeweils zwei Stunden auf gereinigten und entfetteten Blechen aus galvanisch verzinktem Stahl, Messing, Reinaluminium (99,95% Al), Aluminiumblech (AlMgSi) und Stahl durchgeführt. In der Tabelle sind die erzielten Belegungsmassen, geometrischen Schichtdicken und Haftfestigkeiten aufgrund von Gitterschnittprüfungen gemäß DIN 53151 einschließlich den auf Kupferblech erzielten Werten dargestellt.

	Wasserstoff- überspannung (-V)*)	Belegungsmasse (mg/cm ²)	geometrische Schichtdicke (μm)	Gitterschnitt- prüfung nach DIN 53151 Gt-Kennwert
Zn (galv.)	1,06	0,83	3,0	Gt 0
Messing	0,91	0,36	2,5	Gt 0
Al (99,95%)	1,0	0,32	2,5	Gt 0
AlMgSi	—	0,48	2,5	Gt 0
Cu	0,8	0,28	2,0	Gt 0
Fe (St 37)	0,82	0,08	~ 1,0	Gt 0

*) Bei $0,1 \text{ A/dm}^2$ nach A. G. Gray, H. W. Dettner "Neuzeitliche galvanische Metallabscheidung", Hanser Verlag, München 1957, Seite 498.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Kunststoffschicht auf einer metallischen Oberfläche durch Elektropolymerisation, dadurch gekennzeichnet,

- daß die zu beschichtende metallische Oberfläche als Kathode ausgebildet wird,
- daß Monomere aus Acrylderivaten durch einen pulsierenden Gleichstrom auf der metallischen Oberfläche zur Polymerisation gebracht und dort abgeschieden werden und
- daß die derart abgeschiedene Schicht einer Temperbehandlung ausgesetzt wird.

2. Verfahren zur Herstellung einer Kunststoffschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere insbesondere Acrylderivate, wie Methacrylate, Styrol, Acrylnitril sowie Acrylamide, verwendet werden.

3. Verfahren zur Herstellung einer Kunststoffschicht nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylderivate in einem sauren, vorzugsweise schwefelsauren Elektrolyten gelöst werden.

4. Verfahren zur Herstellung einer Kunststoffschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in den Elektrolyten Acrylderivate verwendet werden, deren Konzentration in einem Bereich von 0,01 M/l bis 1,0 M/l liegt.

5. Verfahren zur Herstellung einer Kunststoffschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für die metallische Oberfläche ein Metall verwendet wird, dessen Wasserstoffüberspannung größer 0,3 V beträgt.

6. Verfahren zur Herstellung einer Kunststoffschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Abhängigkeit von der zu beschichtenden Oberfläche bei dem pulsierenden Gleichstrom die Pulsdauer sowie die zwischen zwei Pulsen liegende Pulspause zwischen 0,1 msec bis 10 sec liegen, vorzugsweise in einem Bereich zwischen 1 msec bis 100 msec.

7. Verfahren zur Herstellung einer Kunststoffschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein pulsierender Gleichstrom mit einer periodischen Pulsfolge verwendet wird.

8. Verfahren zur Herstellung einer Kunststoffschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzeugung des pulsierenden Gleichstroms zwischen die Elektroden eine pulsierende Gleichspannung angelegt wird, deren Amplitude zwischen 0,1 V und 30,0 V, vorzugsweise zwischen 6,0 V und 14,0 V, liegt.

9. Verfahren zur Herstellung einer Kunststoffschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt im Kathodenraum durch eine Spülung mit einem Inertgas, vorzugsweise gasförmigem Stickstoff, sauerstofffrei gehalten wird.

10. Verfahren zur Herstellung einer Kunststoffschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Abscheiden einer Polymerschicht diese derart angelöst und/oder aufgequollen wird, daß möglicherweise vorhandene Poren (Löcher) beseitigt werden.

11. Verfahren zur Herstellung einer Kunststoffschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Anlösen und/oder Aufquellen in einer Lösung erfolgt, die mindestens einen halogenierten Kohlenwasserstoff enthält.

12. Verfahren zur Herstellung einer Kunststoffschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperbehandlung der abgeschiedenen Polymerschicht in einem Temperaturbereich zwischen 50°C und 250°C erfolgt und so lange ausgeführt wird, bis mitabgeschiedene Reste von Wasser und/oder Lösungsmittel im wesentlichen entfernt sind.

13. Verfahren zur Herstellung einer Kunststoffschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Polymerschicht in nahezu beliebiger Schichtdicke als elektrisch isolierende, elektrisch verlustarme sowie korrosionsschützende Schicht räumlich selektiv auf einer elektrisch leitenden Oberfläche abgeschieden wird.